

⑬ 日本国特許庁 (JP)

① 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60—14940

⑤ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	④ 公開 昭和60年(1985)1月25日
B 01 J 37/02		7624—4G	
23/44		7624—4G	
23/46		7624—4G	
23/50		7624—4G	発明の数 1
23/62		7624—4G	審査請求 未請求
23/64	1 0 4	7624—4G	
23/66		7624—4G	
23/68		7624—4G	
23/89		6674—4G	
// B 01 J 19/12		6542—4G ※	

(全 4 頁)

④ 光反応性半導体への還元反応促進触媒金属の
担持方法

京芝浦電気株式会社総合研究所
内

⑦ 出 願 人 株式会社東芝

川崎市幸区堀川町72番地

⑨ 特 願 昭58—121775

② 出 願 昭58(1983)7月5日

④ 代 理 人 弁理士 鈴江武彦 外 2 名
最終頁に続く

⑧ 発 明 者 中西博

川崎市幸区小向東芝町1番地東

明 細 書

1. 発明の名称

光反応性半導体への還元反応促進触媒金属
の担持方法

2. 特許請求の範囲

(1) 反応成分との共存下で、光照射により酸化・還元反応を生じる光反応性半導体の表面に、パラジウムイオンまたは、銀イオンの還元によりパラジウムまたは銀を析出させた後、還元反応促進触媒金属イオンの還元により、前記光反応性半導体の表面に前記パラジウムまたは銀を核として還元反応促進触媒金属を析出させることを特徴とする光反応性半導体への還元反応促進触媒金属の担持方法。

(2) 還元反応促進触媒金属として、白金、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、オスミウム、インジウム、マンガンの何れか1種または2種以上を用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の光反応性半導体への還元反応促進触媒金属の担持方法。

3. 発明の詳細な説明

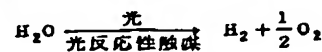
〔発明の技術分野〕

本発明は酸化・還元触媒作用を有する光反応性触媒に、更に還元反応を促進させる触媒金属を担持させる方法の改良に関するものである。

〔発明の技術的背景とその問題点〕

一般に光エネルギーと、そのエネルギーにより反応を進行させる触媒を用いて光エネルギーを化学エネルギーに変換させる、いわゆる光触媒反応の利用が注目されるようになってきた。この光触媒反応の利用法としては、例えば、水からの水素製造など新エネルギーの製造分野を始めとして、シアン、PCB等の有害廃棄物の分解処理など多方面への応用の可能性が検討されている。

例えば水と光反応性触媒とを共存させた反応系において、太陽光を照射すると次式



で示される水の光分解が行なわれ、エネルギー

特開昭60-14940(2)

として有用な水素と、多方面で利用される酸素とに分解される。

このような光分解の触媒として用いられるものには、例えば TiO_2 、 SrTiO_3 、 WO_3 、 CdS 、 CdSe 、 Si 、 GaP 、 GaAs などの半導体や、あるいはルテニウムピリジル錯体、テトラフェニルアルフィリン錯体などの金属錯体などが知られている。

これらのうち半導体を光反応性触媒として用いたものは、半導体単独よりも、白金、パラジウムなどの還元反応促進触媒金属を担持させたものの方が触媒活性が高くなることが知られている。

例えば光反応性触媒として TiO_2 を用いて、水を分解して、水素と酸素を生成したとき、 TiO_2 単独の場合に比べて、白金を数多担持させた TiO_2 触媒は反応効率が約 200 倍も向上することが報告されている（雑誌「現代化学」、1981 年 1 月号、52 頁参照）。

従来、このような光反応性半導体への還元反応促進触媒金属の担持方法としては、例えば光

反応性半導体の微粒子と還元反応促進触媒金属微粒子を混合して、物理的な圧力を加えて付着させる方法がある。またこれとは別に光反応性半導体の微粒子を還元反応促進触媒金属イオンを含む水溶液に懸濁させ、これに酢酸のような電子供与体を加えて光照射し、光還元反応を用いて半導体粒子上に触媒金属を析出させる方法などがある。

これらの方法により触媒金属を担持させた光反応性半導体は、同等の反応活性を示すが、前者の物理的に付着させる方法では均一に触媒金属を担持させることが困難な上、攪拌を行いながら目的とする光化学反応を起させる際に、付着している触媒金属が反応成分溶液中に遊離してしまう問題がある。

また後者の光還元反応により担持させる方法では均一且つ強固に光反応性半導体上に担持させることができるが、触媒金属の形成速度が遅く、しかも形成のために莫大な光エネルギーを供給しなければならないなどの欠点があった。

〔発明の目的〕

本発明はかかる点に鑑みなされたもので、きわめて容易に、しかも短時間に、還元反応促進触媒金属を光反応性半導体上に均一に且つ強固に析出形成することができ、反応効率の向上と共に、触媒活性の長寿命化を図った光反応性半導体への還元反応促進触媒金属の担持方法を提供するものである。

〔発明の概要〕

本発明は、反応成分との共存下で光照射により、酸化・還元反応を生じる光反応性半導体の表面に、パラジウムイオンまたは銀イオンの常温での熱的な還元により、析出反応を誘起する核となるパラジウムまたは銀を生成させた後、還元反応促進触媒金属イオンの常温での熱的な還元により、前記半導体の表面にパラジウムまたは銀を核として還元反応促進触媒金属を析出させることを特徴とするものである。

本発明において光反応性半導体としては可視および/または紫外光など光照射により励起さ

れるバンドギャップを有し、且つ励起された状態を経由して反応成分の共存下において、酸化・還元反応を生じる触媒作用を有するものである。このような光反応性半導体としては、金属酸化物、金属硫化物、金属リン化物、金属砷化物、金属セレン化物、又は金属テルル化物から選ばれた 1 種もしくは 2 種以上から成るもので、例えば TiO_2 、 SrTiO_3 、 ZnO 、 Fe_2O_3 、 CdS 、 CdSe 、 CdTe 、 GaP 、 GaAs 、 InP 、 ZnS 、 ZnSe 等が挙げられ、またこれら光反応性半導体中、若しくはその表面に金属を含んだものでも良い。更にこれら光反応性半導体の形状は、粒子状、塊状、板状、薄膜状など何れの形状のものでも良い。

本発明において用いる還元反応触媒金属としては、一般に還元反応の反応速度を向上させることができる触媒金属で、しかも常温の熱的な還元により析出できるものであれば何れのものでも良く、例えば白金、ニッケル、ルテニウム、ロジウム、オスミウム、インジウム、マンガナなどが挙げられる。

特開昭60-14940(3)

次に本発明方法を工程に従って説明すると、
先ず光反応性半導体をパラジウムイオンまたは銀イオンと、還元剤を含む水溶液に浸漬して、常温付近の温度で熱的な還元を行って、光反応性半導体の表面にパラジウムまたは銀を析出させる。この場合、前処理として光反応性半導体の表面を界面活性剤で処理しておけばパラジウムや銀の析出が容易に行われる。また還元反応促進触媒金属を担持させたくない表面部分があるときには、ここに予めマスキングしておけば前記触媒金属の選択的な担持も可能である。

このようにして光反応性半導体の表面にパラジウムまたは銀を析出させた後、還元反応促進触媒金属イオンと、その還元剤とを含む水溶液に浸漬すると、室温付近から50℃程度の比較的低温で反応が充分に進行する。この反応は前記工程で光反応性半導体の表面に析出させたパラジウムや銀が、還元反応促進触媒金属の析出を誘起する核として作用し、この上に還元反応

促進触媒金属が均一に且つ強固に析出し担持される。なおこの場合、水溶液の温度や浸漬時間を調整することにより光反応性半導体の表面に担持させる還元反応促進触媒金属の厚さをコントロールすることができる。

〔発明の実施例〕

(実施例1)

光反応性半導体として二酸化チタン粒子(粒径約40 μ m)を用い、この5gをキャタリッパ404(シブレイ・ファーイースト社商品名)に浸漬して表面活性化処理した後、8g/8の塩化パラジウムを含むキャタボット44(シブレイ・ファーイースト社商品名)水溶液に浸漬した後、アクセレレーター19(シブレイ・ファーイースト社商品名)水溶液中で処理して二酸化チタンの表面にパラジウムを析出吸着させた。

次に、パラジウムを担持させた二酸化チタンを水洗した後、2g/8の白金を含有する白金メッキ液(30℃)中に10分間浸漬して、白金10

mgを均一に担持させた二酸化チタンを得た。

このようにして得られた二酸化チタン300mgを光反応性半導体触媒として水に懸濁させ、500W超高压水銀灯により光照射しながら水の分解反応を行った。この結果2.2 μ mol/時の水素ガス発生があり、従来の物理的圧縮により白金を担持させたものが1.9 μ mol/時であるのに比べて反応効率が優れていた。また500時間の光照射においても触媒活性の低下は全く認められなかった。

(実施例2)

光反応性半導体として、チタン酸ストロンチウム粒子(粒径約40 μ m)を用い、この5gを塩酸酸性の $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が15g/8含まれる溶液で処理した後、 AgNO_3 を7g/8含むアンモニア水で処理し、チタン酸ストロンチウムの表面に銀を析出吸着させた。

前記処理を行った後、水洗し、予め調整しておいた硫酸ニッケル0.1mol/8、次亜リン酸ナトリウム0.15mol/8、および還元剤として加

えたクエン酸ナトリウム0.1mol/8溶液200ml(60℃)中に、7分間浸漬して、ニッケル10mgを均一に担持させたチタン酸ストロンチウムを得た。

このようにして得られたチタン酸ストロンチウム300mgを光反応性半導体触媒として水に懸濁させ、500W超高压水銀灯により光照射しながら水の分解反応を行った。この結果0.13 μ mol/時の水素ガス発生があり、従来の物理的圧縮によりニッケルを担持させたものが0.083 μ mol/時であるのに比べて反応効率が優れていた。また500時間の光照射においても触媒活性の低下は全く認められなかった。

〔発明の効果〕

以上説明した如く、本発明に係る光反応性半導体への還元反応促進触媒金属の担持方法によれば、容易に、しかも短時間に還元反応促進触媒金属を光反応性半導体上に、均一に且つ強固に担持させることができ、反応効率の向上と共に、触媒活性の長寿命化を図ることができると

特開昭60-14940(4)

第1頁の続き

⑨Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号
⌘ B 01 J	21/06	
	23/02	
	23/18	
	23/30	
	27/02	
	27/04	
	27/14	
	32/00	7624-4G
C 01 B	3/04	

⑩発明者 佐藤倫子
 川崎市幸区小向東芝町1番地東
 京芝浦電気株式会社総合研究所
 内

⑪発明者 中山俊夫
 川崎市幸区小向東芝町1番地東
 京芝浦電気株式会社総合研究所
 内